

(11)Publication number : 2000-336215

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
C08K 9/00
H01B 3/00
H01B 3/44
//(C08L 23/02
C08L 83:02)

(21)Application number : 11-145707

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 25.05.1999

(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI

SAWADA HIROTAKA

YOSHINO AKIRA

HASEGAWA MASAKI

(54) **CROSSLINKABLE, FRAME-RETARDED RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which gives a molded product exhibiting flame-retardancy almost equal to that of a PVC, excellent in heat resistance and strength, and generating no toxic substances when incinerated.

SOLUTION: To a polyolefinic resin are added a surface-treated magnesium hydroxide, a surface-treated aluminum hydroxide, a silicone powder, and either a crosslinking accelerator or an organic silane compound, an organic peroxide and a catalyst thereby giving a crosslinkable, flame-retarded resin composition, which is molded to form a molded product, which is subjected to electron beam- crosslinking or silane-crosslinking thereby giving a crosslinked molded product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, and the cross-linking flame-retardant-resin constituent characterized by coming to add a bridge formation accelerator.

[Claim 2] The magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, and the bridge formation moldings characterized by irradiating an electron ray and making it come to construct a bridge over the moldings which consists of a cross-linking flame-retardant-resin constituent with which the bridge formation accelerator was added.

[Claim 3] The magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, an organic silane compound, organic peroxide, and the cross-linking flame-retardant-resin constituent characterized by coming to add a catalyst.

[Claim 4] The magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, an organic silane compound, organic peroxide, and the bridge formation moldings characterized by contacting in water the moldings which consists of a cross-linking flame-retardant-resin constituent with which the catalyst was added, and making it come to construct a bridge.

[Translation done.]

[0001]

[Field of the Invention] While this invention has good fire retardancy equivalent to especially a polyvinyl chloride (PVC) about the bridge formation moldings obtained by the approach of manufacturing a bridge formation moldings from the cross-linking flame-retardant-resin constituent and this resin constituent of the non halogen system used suitable for the insulator of an electric wire and a cable, a sheath, etc., and this process, it excels in thermal resistance and a mechanical characteristic, and the moldings which does not generate harmful matter at the time of combustion is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since electric insulation is good and has the fire retardancy of self-extinguishing, the PVC constituent is widely used for a wire covering, a tube, a tape, a packing material, building materials, etc. By the way, since the PVC constituent contains the chlorine (Cl) which is a halogen, it generates toxic gases, such as corrosive gas, such as HCl, and dioxin, at the time of combustion. For this reason, when various kinds of PVC products became trash, there was a problem which cannot carry out incineration disposal of these. Then, although the landfill is made in the present condition, since the stabilizer of Pb system is used for the PVC constituent as an additive, there is also a problem to which this is eluted in soil etc., and processing is becoming difficult as industrial waste.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, although incineration disposal was possible since harmful gas did not occur at the time of combustion when using polyethylene (PE) and polypropylene (PP) which do not contain a halogen as a resin constituent which replaces PVC, the resin constituent which does not contain these halogens had the fault that fire retardancy was inferior compared with PVC. For example, when the oxygen index (OI) which is the fire-resistant evaluation scale of a resin constituent is compared, it turns out to OI of PVC being 23-40 that OI of PE and PP is inferior with 17 to about 19.

[0004] Then, in order to give fire retardancy to the resin constituent which contains neither PE nor a halogen called PP, adding metal hydroxides, such as $Mg(OH)_2$, is usually performed to these. However, only with a metal hydroxide, in order to add a lot of [in order not to acquire desired high fire retardancy or to acquire desired high fire retardancy] metal hydroxides, there was a case where many properties, such as a mechanical characteristic, deteriorated remarkably. Moreover, when an insulator, a sheath, etc. of an electric wire and a cable were fabricated using the fire-resistant resin constituent which does not contain a halogen, the thermal resistance of a moldings and a mechanical characteristic were also required, and while having fire retardancy, development of the resin constituent which can also fill these demands was desired.

[0005] This invention is excellent in thermal resistance and a mechanical characteristic, and aims at offering the resin constituent with which the moldings which does not generate harmful matter at the time of combustion is obtained while it was made in view of said situation and has fire retardancy comparable as PVC.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention is characterized by coming to add the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, and a bridge formation accelerator. This cross-linking flame-retardant-resin constituent is fabricated, and a bridge formation moldings is manufactured by irradiating an electron ray and making it construct a bridge over that moldings. Or the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention is characterized by coming to add the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, an organic silane compound, organic peroxide, and a catalyst. This cross-linking flame-retardant-resin constituent is fabricated, and a bridge formation moldings is manufactured by contacting that moldings in water and making it construct a bridge.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. As polyolefine system resin used by this invention, polyethylene (PE), such as straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), super-low density polyethylene (VLDPE), low density polyethylene (LDPE), medium density polyethylene (MDPE), and high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA), an ethylene-butyl acrylate copolymer (EBA), ethylene-propylene rubber (EPR), an olefin system copolymer, etc. can be mentioned, for example. Moreover, after the time of the polymerization of these polyolefin resin, or a polymerization, unsaturated carboxylic acid, such as a maleic anhydride and an acrylic acid, or these derivatives are made to react, and the denatured acid denaturation polyolefine can also be used. These resin may be used by the one-sort independent, or may blend and use two or more sorts. Since the fire retardancy of resin itself is comparatively high, especially an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) and an ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA) are desirable, and since ethylene-propylene rubber (EPR) gives flexibility to an electric wire, it is desirable. These are independent, respectively, or can be suitably mixed with other resin and can be used. For example, when mixing and using EVA and EPR, it is desirable that EPR sets [EVA] to 20-70 (% of the weight) by 80-30 (% of the weight). Moreover, especially when using EVA and EEA, that whose content of the comonomer (VA, EA) used for copolymerization with ethylene is 14 - 45 % of the weight is suitable. Since fire retardancy is inferior when there are few contents of a comonomer than this, pellets will adhere with solid (adhesive property) one if [than this] more, and the workability at the time of extrusion worsens, it is not desirable.

[0008] In this invention, the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, and silicone powder are used together as a flame retarder. It decomposes into an oxide and a steam at the time of combustion, and metal hydroxides, such as a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, discover fire retardancy. And surface treatment is performed and, as for these metal hydroxides, compatibility and a pyrolysis character with resin are improved. If surface treatment is not made, the compatibility of a metal hydroxide and resin may be bad, the fire retardancy by the metal hydroxide is not fully discovered, without a metal hydroxide being distributed by homogeneity in a resin constituent, or there is a possibility that the mechanical strength in the bridge formation moldings which fabricates a cross-linking flame-retardant-resin constituent, constructs a bridge, and is obtained may be spoiled. As a finishing agent of a metal hydroxide, higher fatty acids, such as molybdate, such as molybdenum sulfides, such as molybdic-acid ghosts, such as an ammonium molybdate and a molybdenum trioxide, and molybdenum disulfide, JIMORIBUDEN acid ammonium, molybdic-acid calcium, molybdic-acid zinc, potassium molybdate, and sodium molybdate, or stearin acid, a silane coupling agent, etc. can be used preferably. Silicone powder is a powder-like organopolysiloxane polymer and has a methyl group and a phenyl group. According to the elevated temperature by combustion, silicone powder forms a husks-like thermal break. Moreover, since silicone powder is fine particles, it has the advantage that good dispersibility -- other fine-particles ingredients can be distributed beforehand -- is acquired.

[0009] They are [magnesium hydroxide / with which surface treatment of the addition desirable / of these flame retarders / was carried out to the olefin system resin 100 weight section / more than 10 weight sections / in the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out especially preferably below the 250 weight sections more than the 100 weight sections below the 300 weight sections] below 40 weight sections more than 5 weight sections especially preferably below 50 weight sections more than 3 weight sections about below 50 weight sections and silicone powder more than 5 weight sections especially preferably below the 100 weight sections more than 5 weight sections. If there are too few additions of each flame retarder, desirable fire retardancy will not be acquired. Moreover, since many properties, such as a mechanical characteristic represented by tensile strength and elongation, will deteriorate greatly if there are too many additions of a metal hydroxide, even if it adds more additions of silicone powder than the above-mentioned range, improvement fire-resistant only by a material cost increasing can seldom be desired preferably.

[0010] Moreover, the additive contributed to bridge formation according to the bridge formation

approach is added by the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention. That is, when making a cross-linking flame-retardant-resin constituent construct a bridge by the approach of irradiating an electron ray, a bridge formation accelerator is added, and when carrying out silane bridge formation of the cross-linking flame-retardant-resin constituent, an organic silane compound, organic peroxide, and a catalyst are added. As a bridge formation accelerator, a trimethyl propane (TMP), a pentaerythritol thoria chestnut rate, ethyne glycol dimethacrylate, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, etc. can be used preferably. since properties, such as a mechanical characteristic, will fall with the lack of bridge formation if degradation of the resin by the excess of bridge formation will arise if many [too], and there are too few additions of a bridge formation accelerator -- desirable -- the resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 7 weight section -- it is 3 - 5 weight section more preferably. The organic silane compound which has one or more substituents which can be hydrolyzed, such as alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy radical, as an organic silane compound, for example, and has one or more reactant radicals, such as a vinyl group, an amino group, an epoxy group, and a chloro radical, is used. Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, etc. are mentioned and, specifically, what is generally marketed as a silane coupling agent is used. since properties, such as a mechanical characteristic, will fall with the lack of bridge formation if scorching will occur during electric-wire manufacture if many [too], and there are too few additions of an organic silane compound -- desirable -- the resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 3 weight section -- it is the 1.5 - 2.3 weight section more preferably. As organic peroxide, dicumyl peroxide (DCP), benzoyl peroxide, azobisisobutyronitril, etc. are used, for example. since a graft reaction will not advance if scorching will occur during electric-wire manufacture if many [too], and there are too few additions of organic peroxide -- desirable -- the resin 100 weight section -- receiving -- the 0.03 - 0.15 weight section -- it is the 0.05 - 0.12 weight section more preferably. As a catalyst in silane bridge formation, the organic tin compound known as a bridge formation catalyst from the former, such as a dibutyl tin lauric acid, is used. that to which crosslinking reaction will become remarkably late if crosslinking reaction does not necessarily advance more and there is even if it makes [many] the addition of a catalyst and which is -- it is -- desirable -- the resin 100 weight section -- receiving -- the 0.05 - 0.3 weight section -- it is the 0.1 - 0.2 weight section more preferably. [too little]

[0011] It is desirable to add an oxidation degradation inhibitor furthermore. Although not limited especially as an oxidation degradation inhibitor, the thing of a phenol system and an amine system etc. can be used preferably, for example. Since a blooming and bleed out may arise when many [if there are too few additions of an oxidation degradation inhibitor the addition effectiveness will not be acquired, and / too], below the 2.0 weight sections are desirable more than the 0.1 weight section to the polyolefine system resin 100 weight section. Moreover, although inorganic substance impalpable powder, such as a coloring agent of an ultraviolet ray absorbent, copper inhibitor, a pigment, a color, and others and a small amount of talc, etc. can blend a proper additive according to an application besides the above-mentioned compounding agent, as for an additive, it is desirable a halogen and to choose what does not contain especially lead (Pb).

[0012] The magnesium hydroxide with which surface treatment of the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention was carried out to polyolefine system resin at least, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, and a bridge formation accelerator are added. In this invention, fabricate this cross-linking flame-retardant-resin constituent, consider as a moldings, this moldings is made to construct a bridge by the approach of irradiating an electron ray, and a bridge formation product is obtained. The exposure of an electron ray can be performed by the well-known technique, and the exposure of an electron ray is controlled so that desired properties, such as a mechanical strength and thermal resistance, are acquired.

[0013] Or the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out at least to polyolefine system resin, the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out, silicone powder, an organic silane compound, organic peroxide, and a catalyst are added, and the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention is mixed. In this invention, silane bridge formation is carried out by the approach of fabricating this cross-linking flame-retardant-resin constituent, considering as a

moldings, and contacting the obtained moldings and water, and a bridge formation moldings is obtained. Silane bridge formation can be performed using the well-known approach. For example, in 1 step extrusion method, organic peroxide is dissolved in the organic silane compound which is a liquid beforehand. And a bridge is made to construct by contacting in water the moldings which added the mixture of the organic silane compound which added a flame retarder, a catalyst, and other compounding agents to polyolefine system resin, and was previously prepared with the extruder etc. in proper locations, such as a screw of an extruder, or a cylinder, when carrying out extrusion molding, kneading and, and organic peroxide, and was obtained. The approach of making a moldings immersed in underwater [which is left in atmospheric air /, such as warm water,], or exposing it into a steam can be used for the method of contacting a moldings in water. Moreover, both are kneaded with an extruder etc., and a bridge is continuously made to prepare for polyolefine system resin what added the organic silane compound and was mixed, and the thing which mixed the other compounding agent in 2 step extrusion method, respectively, and to construct by contacting the moldings fabricated and obtained in water. What is necessary is just to adjust an organic silane compound, organic peroxide, and the addition of a catalyst in silane bridge formation, in order to control properties demanded, such as a mechanical strength and thermal resistance. Silane bridge formation has the advantage that large-scale equipment is unnecessary compared with electron ray bridge formation.

[0014] Although especially the gestalt of the bridge formation moldings in this invention is not limited, for example Insulated wire, The electric wire for electronic equipment wiring, the electric wire for automobiles, the electric wire for devices, a power cord, the insulated wire for outdoor power distribution, The cable for power, the cable for control, the cable for a communication link, the cable for instrumentation, The insulating layer of various electric wire and cables, such as a cable for signals, a cable for migration, and a cable for ships, an electric wire and the attached components for cables (concrete -- a contraction tube --), such as a sheath, tapes, inclusion and a case, a plug, and a tape It is suitable for the sheet for agriculture besides being ** material products, such as the conduit tubes, such as a rubber stress relief cone, a wiring duct, and a bus duct, etc., the hose for waterworks, a gas pipe cladding material, construction interior material, a furniture ingredient, a toy ingredient, floor material, etc.

[0015] While lowering temperature when a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide decompose into an oxide and a steam if the bridge formation moldings manufactured using this cross-linking flame-retardant-resin constituent burns since the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out, and the aluminum hydroxide by which surface treatment was carried out are contained in the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention, supply of the oxygen to the part which has burned with the generated steam is suppressed. Moreover, when an oxide adheres to the part which burned, flame can be prevented from spreading to a new resin side. Moreover, since the operation which shuts up the steam(water) generated in the husks, and raises fire retardancy is produced while silicone powder forms a husks-like thermal break in addition to these operations, high fire retardancy is acquired. For example, when the cross-linking flame-retardant-resin constituent of this invention is used as covering material of an electric wire, a cable, or its imitation, the combustion test enacted by Electrical Appliance and Material Control Law or UL can be passed. Moreover, in this invention, since bridge formation is given to the moldings which comes to fabricate a cross-linking flame-retardant-resin constituent, thermal resistance and a mechanical strength improve. Furthermore, since surface treatment is performed, the metal hydroxide added has the good dispersibility in the inside of resin, the fire-resistant fall depended badly [distribution] and degradation of a mechanical strength are prevented, and good fire retardancy and a good mechanical strength are obtained.

[0016] Therefore, according to this invention, the bridge formation moldings which the resin constituent which has the fire retardancy of self-extinguishing equivalent to PVC was obtained, and was manufactured using this cannot burn easily in case of a fire, and there is also little volume of smoke outbreak. Moreover, since a halogen is not included and toxic gases, such as dioxin and halogen gas, are not generated at the time of combustion, incineration disposal can be carried out and a toxic gas is not generated in case of a fire. And the bridge formation moldings of this invention has thermal resistance

and a good mechanical strength, and its practicality is very high. Moreover, the weatherability of resin can be raised by adding silicone powder. In order to raise the weatherability of resin conventionally, adding carbon black is known widely, but since a resin constituent will be colored black if carbon black is added, it becomes difficult to color it other color tones. On the other hand, if silicone powder is added, while being able to improve weatherability, since resin does not become a dark color, a resin constituent with good coloring nature is obtained.

[0017]

[Example] Hereafter, a concrete example is shown and effectiveness of this invention is clarified. As the example and the example of a comparison of this invention, various components were blended by the blending ratio of coal (unit: weight section) shown in following Table 1 and 2, it kneaded with the kneading machine, and the cross-linking flame-retardant-resin constituent was obtained. in order to perform a combustion test -- the conductor of 2mm² -- extrusion covering of the cross-linking flame-retardant-resin constituent after kneading upwards was carried out, the insulating layer with a thickness of 0.8mm was formed, and insulated wire was manufactured. In examples 1, 2, 4, 5, 7, and 8 and the examples 1-5 of a comparison, after covering, the electron ray was irradiated and electron ray bridge formation of the insulating layer was carried out. Each exposure of an electron ray was set to 5 - 20Mrad. Moreover, in examples 3, 6, 9, 10, 11, and 12, after covering, it was immersed into 75-degree C warm water for 24 hours, and silane bridge formation of the insulating layer was carried out. In addition, when performing silane bridge formation, any of 1 step extrusion method or 2 step extrusion method may be used. A combustion test is a 60-degree inclination enacted by the electric controlling method combustion test using the obtained insulated wire. It carried out respectively according to the combustion test and the perpendicular combustion test enacted by UL VW-1. The success or failure is shown in a table. Moreover, it is JIS about the bridge formation moldings obtained on the same presentation and the same bridge formation conditions. The oxygen index (OI), JIS which carry out a semi- place to the method of examining K7201 The tensile strength which carries out a semi- place to the approach indicated by K6760, and elongation were measured. The result is shown in a table. When using a resin constituent for the insulating layer of an electric wire, with [tensile strength] two [or more / 0.4 kgf(s)/mm], it is made good. Moreover, it is good if there is 250% or more about elongation. In addition, in the examples 1-5 of a comparison, each combustion test is a rejection and measurement of tensile strength and elongation was not performed.

[0018]

[Table 1]

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EVA*1	100	100	100						50	50		
EVA*2				100	100	100					30	30
EEA*3							100	100				
EPR*4									50	50	70	70
表面处理水酸化 マグネシア*5	45	140	140	40	120	120	80	140	140	180	100	150
シリコンパウダー*6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
表面处理水酸化 アルミニウム*7	5	30	30	5	10	10	20	40	20	40	20	50
酸化劣化防止剤*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMP*9	3	3		3	3		3	3				
銅害防止剤*10			0.15			0.15			0.15	0.15	0.15	0.15
VTMOS*11			2.0			2.0			2.0	2.0	2.0	2.0
D. C. P*12			0.1			0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
触媒*13			0.1			0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
燃焼 60° 傾斜方法	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
試験 VW-1	不合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
OI	29	35	36	30	37	37	29	34	29	35	29	36
引張強度(kgf/mm ²)	1.1	0.6	0.7	1.2	0.7	0.7	0.5	0.4	0.5	0.4	1.3	0.7
引張伸び(%)	550	380	400	500	370	380	600	450	650	430	500	400

[0019]

[Table 2]

	比較例				
	1	2	3	4	5
EVA*1	100			50	
EVA*2		100			30
EEA*3			100		
EPR*4				50	70
表面处理水酸化 マグネシア*5	140	120	140	180	150
シリコンパウダー*6					
表面处理水酸化 アルミニウム*7					
酸化劣化防止剤*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMP*9	3	3	3	3	3
銅害防止剤*10					
VTMOS*11					
D. C. P*12					
触媒*13					
燃焼 60° 傾斜方法	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
試験 VW-1	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
OI	26	26	24	24	24
引張強度(kgf/mm ²)	—	—	—	—	—
引張伸び(%)	—	—	—	—	—

[0020] In addition, in the above-mentioned example and the example of a comparison, the following were used as each resin and a compounding agent, respectively.

EVA*1: Melt flow rate (hereafter) 2.5 described as MFR, Ethylene [of ethylene-vinylacetate copolymer
EVA*2:MFR=2.5, ethylene-vinylacetate copolymer EEA*3:MFR=0.5 of 45% of vinyl acetate contents,

and 14% of ethyl acrylate contents]-ethyl acrylate copolymer EPR[of 28% of vinyl acetate contents]
 *4: 4(100 degrees C) = 40 and amount [of 70 mols] of ethylene % of Mooney viscosity ML1+,
 Ethylene-propylene-rubber surface-treatment magnesium-hydroxide *5 [amount % / % of 30 mols / of
 propylenes]: Stearin acid surface treatment magnesium-hydroxide silicone powder *6:Dow Corning
 Toray Silicone make DC4-7081 surface-treatment aluminum-hydroxide *7: It is coating of an
 ammonium molybdate to a front face. Aluminum-hydroxide oxidation-degradation inhibitor *8:Ciba-
 Geigy make, Irganox1010TMP*9:trimethylolpropanetrimethacrylate copper-inhibitor *10 which were
 given: The product made from ADEKA ADESU, a MarkCD-1VTMOS*11:vinyl methoxy silane
 DCP*12:dicumyl peroxide catalyst *13:dibutyl tin lauric acid [0021]
 [Effect of the Invention] Since it has fire retardancy equivalent to PVC according to this invention as
 explained above, and a halogen is not included, while not generating harmful matter at the time of
 combustion but incineration disposal being possible, a mechanical strength and thermal resistance can
 manufacture a good bridge formation moldings.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336215

(P2000-336215A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/00		C 0 8 K 9/00	5 G 3 0 3
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 5 G 3 0 5
	3/44	3/44	P
// (C 0 8 L 23/02			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-145707	(71) 出願人	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(22) 出願日	平成11年5月25日 (1999.5.25)	(72) 発明者	鈴木 淳 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(72) 発明者	沢田 広隆 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 架橋性難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】PVCと同程度の難燃性を有するとともに、耐熱性および強度に優れており、燃焼時に有害物質を発生しない成形物が得られる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、および架橋促進剤、または有機シラン化合物、有機過酸化物および触媒を添加して架橋性難燃性樹脂組成物を得、この架橋性難燃性樹脂組成物を成形してなる成形物に電子線架橋またはシラン架橋を施して架橋成形物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、および架橋促進剤を添加してなることを特徴とする架橋性難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、および架橋促進剤が添加された架橋性難燃性樹脂組成物からなる成形物に電子線を照射して架橋せしめてなることを特徴とする架橋成形物。

【請求項3】 ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、有機シラン化合物、有機過酸化化物、および触媒を添加してなることを特徴とする架橋性難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、有機シラン化合物、有機過酸化化物、および触媒が添加された架橋性難燃性樹脂組成物からなる成形物を水と接触させて架橋せしめてなることを特徴とする架橋成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電線・ケーブルの絶縁体、シースなどに好適に用いられるノンハロゲン系の架橋性難燃性樹脂組成物と、この樹脂組成物から架橋成形物を製造する方法と、この製法によって得られた架橋成形物に関し、特にポリ塩化ビニル（PVC）と同等の良好な難燃性を有するとともに、耐熱性および機械特性に優れており、燃焼時に有害物質を発生しない成形物が得られるようにしたものである。

【0002】

【従来の技術】PVC組成物は電気絶縁性が良く、自消性の難燃性を有していることから、電線被覆、チューブ、テープ、包装材、建材等に広く使用されている。ところでPVC組成物はハロゲンである塩素（Cl）を含んでいるため、燃焼時にHCl等の腐食性ガスやダイオキシン等の有毒ガスを発生する。このため各種のPVC製品が廃棄物となった場合に、これらを焼却処分できない問題があった。そこで現状では埋立処分がなされているが、PVC組成物には添加剤としてPb系の安定剤が用いられていることから、これが土壌等に溶出する問題もあり、産業廃棄物として処理が困難になってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これに対して、PVCに代わる樹脂組成物として、ハロゲンを含まないポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）を用いれば、燃焼時に有害ガスが発生しないので焼却処分が可能であ

るが、これらのハロゲンを含まない樹脂組成物はPVCに比べて難燃性が劣るという欠点があった。例えば、樹脂組成物の難燃性の評価尺度である酸素指数（OI）を比較すると、PVCのOIが23～40であるのに対して、PEおよびPPのOIは17～19程度と劣っていることがわかる。

【0004】そこで、PEやPPといったハロゲンを含まない樹脂組成物に難燃性を付与するために、通常、これらに $Mg(OH)_2$ などの金属水酸化物を添加することが行われている。しかしながら、金属水酸化物だけでは所望の高難燃性が得られなかったり、所望の高難燃性を得るために多量の金属水酸化物を添加するため機械特性等の諸特性が著しく劣化する場合があった。またハロゲンを含まない難燃性の樹脂組成物を用いて電線・ケーブルの絶縁体やシースなどを成形する場合には、成形物の耐熱性や機械特性も要求され、難燃性を有するとともにこれらの要求をも満たすことができるような樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、PVCと同程度の難燃性を有するとともに、耐熱性および機械特性に優れており、燃焼時に有害物質を発生しない成形物が得られる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明の架橋性難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、および架橋促進剤を添加してなることを特徴とする。この架橋性難燃性樹脂組成物を成形し、その成形物に電子線を照射して架橋させることによって架橋成形物を製造する。あるいは本発明の架橋性難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、有機シラン化合物、有機過酸化化物、および触媒を添加してなることを特徴とする。この架橋性難燃性樹脂組成物を成形し、その成形物を水と接触させて架橋させることによって架橋成形物を製造する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレン（PE）や、ポリプロピレン（PP）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレン-ブチルアクリレート共重合体（EBA）、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、およびオレフィン系共重合体等を挙げることができる。

またこれらのポリオレフィン樹脂の重合時または重合後に、無水マレイン酸やアクリル酸等の不飽和カルボン酸、あるいはこれらの誘導体を反応させて、変性させた酸変性ポリオレフィンも使用できる。これらの樹脂は1種単独で用いてもよく、あるいは2種以上をブレンドして用いてもよい。特にエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)およびエチレン-エチルアクリレート共重合体(E EA)は、樹脂自体の難燃性が比較的高いので好ましく、またエチレン-プロピレングム(EPR)は電線に可撓性を付与するので好ましい。これらはそれぞれ単独で、あるいは他の樹脂と適宜混合して用いることができる。例えばEVAとEPRを混合して用いる場合はEVAが80~30(重量%)でEPRが20~70(重量%)とするのが好ましい。またEVA、E EAを用いる場合は、特にエチレンとの共重合に用いられる共単量体(VA、EA)の含有量が14~45重量%のものが好適である。共単量体の含有量がこれより少ないと難燃性が劣り、これより多いとベタつき(接着性)によりペレットどうしがくっつき、押出時の作業性が悪くなるので好ましくない。

【0008】本発明では難燃剤として、表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、およびシリコンパウダーが併用される。水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物は、燃焼時に酸化物と水蒸気に分解して難燃性を発現する。そしてこれらの金属水酸化物は表面処理が施されており、樹脂との親和性や熱分解特性が改善されている。表面処理がなされていないと、金属水酸化物と樹脂との親和性が悪い場合があり、樹脂組成物中に金属水酸化物が均一に分散されずに、金属水酸化物による難燃性が十分に発現されなかったり、架橋性難燃性樹脂組成物を成形、架橋して得られる架橋成形物における機械的強度が損なわれるおそれがある。金属水酸化物の表面処理剤としてはモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等のモリブデン酸化物、二硫化モリブデン等のモリブデン硫化物、ジモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウムなどのモリブデン酸塩、あるいはステアリン酸などの高級脂肪酸や、シランカップリング剤等を好ましく用いることができる。シリコンパウダーは粉末状のオルガノポリシロキサンポリマーで、メチル基、フェニル基を有する。シリコンパウダーは燃焼による高温によって、殻状の断熱層を形成する。またシリコンパウダーは粉体であるので、他の粉体材料に予め分散させておくことができるなど、良好な分散性が得られるという利点を有する。

【0009】これらの難燃剤の好ましい添加量は、オレフィン系樹脂100重量部に対して表面処理された水酸化マグネシウムを10重量部以上300重量部以下、特に好ましくは100重量部以上250重量部以下、表面

処理された水酸化アルミニウムを5重量部以上100重量部以下、特に好ましくは5重量部以上50重量部以下、シリコンパウダーを3重量部以上50重量部以下、特に好ましくは5重量部以上40重量部以下である。各難燃剤の添加量が少なすぎると好ましい難燃性が得られない。また金属水酸化物の添加量が多すぎると引張強度や伸びに代表される機械特性などの諸特性が大きく劣化するので好ましくなく、シリコンパウダーの添加量を上記の範囲より多く添加しても原材料費が増大するだけで難燃性の向上はあまり望めない。

【0010】また本発明の架橋性難燃性樹脂組成物には、架橋方法に応じて架橋に寄与する添加剤が添加される。すなわち架橋性難燃性樹脂組成物に電子線を照射する方法で架橋させる場合には架橋促進剤が添加され、架橋性難燃性樹脂組成物をシラン架橋させる場合には、有機シラン化合物、有機過酸化物、および触媒が添加される。架橋促進剤としては、トリメチルプロパン(TM P)、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等を好ましく用いることができる。架橋促進剤の添加量は多すぎると架橋過多による樹脂の劣化が生じ、少なすぎると架橋不足により機械特性等の特性が低下するので、好ましくは樹脂100重量部に対して1~7重量部、より好ましくは3~5重量部である。有機シラン化合物としては、例えばメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基等、加水分解可能な置換基を1個以上有し、かつビニル基、アミノ基、エポキシ基、クロロ基などの反応性基を1個以上有する有機シラン化合物が用いられる。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが挙げられ、一般にシランカップリング剤として市販されているものが用いられる。有機シラン化合物の添加量は多すぎると電線製造中にスコーチが発生し、少なすぎると架橋不足により機械特性等の特性が低下するので、好ましくは樹脂100重量部に対して1~3重量部、より好ましくは1.5~2.3重量部である。有機過酸化物としては、例えばジクミルパーオキサイド(DCP)、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどが使用される。有機過酸化物の添加量は多すぎると電線製造中にスコーチが発生し、少なすぎるとグラフト反応が進行しないので、好ましくは樹脂100重量部に対して0.03~0.15重量部、より好ましくは0.05~0.12重量部である。シラン架橋における触媒としては、ジブチル錫ラウリン酸などの従来から架橋触媒として知られている有機錫化合物が用いられる。触媒の添加量は多くしても架橋反応がより進行するわけではなく、少なすぎると架橋反応が著しく遅くなるので、好ましくは樹脂100重量部に対して0.05~0.3重量部、より好ましくは0.1~0.2重量部である。

【0011】さらに酸化劣化防止剤を添加することが好

ましい。酸化劣化防止剤としては特に限定されないが、例えばフェノール系、アミン系のもの等を好ましく用いることができる。酸化劣化防止剤の添加量は少なすぎると添加効果が得られず、多すぎるとブルーミングやブリード・アウトが生じることがあるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.1重量部以上2.0重量部以下が好ましい。また、上記の配合剤以外にも、紫外線吸収剤、銅害防止剤、顔料、染料その他の着色剤、少量のタルクなどの無機物微粉末など、用途に応じて適宜の添加剤を配合することができるが、添加剤はハロゲンや、特に鉛(Pb)を含まないものを選択することが好ましい。

【0012】本発明の架橋性難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、少なくとも表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、および架橋促進剤が添加されたものである。本発明では、この架橋性難燃性樹脂組成物を成形して成形物とし、この成形物に電子線を照射する方法で架橋させて架橋生成物を得る。電子線の照射は周知の手法により行うことができ、機械的強度や耐熱性などの

20 所望の特性が得られるように電子線の照射量を制御する。

【0013】あるいは本発明の架橋性難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、少なくとも表面処理された水酸化マグネシウム、表面処理された水酸化アルミニウム、シリコンパウダー、有機シラン化合物、有機過酸化物、および触媒が添加され混合されたものである。本発明では、この架橋性難燃性樹脂組成物を成形して成形物とし、得られた成形物と水とを接触させる方法でシラン架橋させて架橋成形物を得る。シラン架橋は周知の

30 方法を用いて行うことができる。例えば1ステップ押出法では、予め液体である有機シラン化合物に有機過酸化物を溶解させておく。そして、ポリオレフィン系樹脂に難燃剤、触媒、およびその他の配合剤を加えて押出機等で混練、押出成形する際に、押出機のスクリー、またはシリンダーなど適宜の位置で、先に用意しておいた有機シラン化合物および有機過酸化物の混合物を加え、得られた成形物を水と接触させることによって架橋させる。成形物を水と接触させる方法は、成形物を大気中に放置する、温水などの水中に浸漬させる、あるいは水蒸

40 気中に暴露するなどの方法を用いることができる。また2ステップ押出法では、ポリオレフィン系樹脂に有機シラン化合物を加えて混合したものと、それ以外の配合剤を混合したものとをそれぞれ用意しておき、両者を押出機等で混練し、続いて成形して得られた成形物を水と接触させることにより架橋させる。シラン架橋において、機械的強度や耐熱性など要求される特性を制御するためには有機シラン化合物、有機過酸化物、および触媒の添加量を調整すればよい。シラン架橋は、電子線架橋に比べて大規模な装置が不要であるという利点がある。

【0014】本発明における架橋成形物の形態は特に限定されないが、例えば絶縁電線、電子機器配線用電線、自動車用電線、機器用電線、電源コード、屋外配電用絶縁電線、電力用ケーブル、制御用ケーブル、通信用ケーブル、計装用ケーブル、信号用ケーブル、移動用ケーブル、および船用ケーブルなどの各種電線・ケーブルの絶縁層、シース、テープ類、および介在物、ならびにケース、プラグ、およびテープなどの電線・ケーブル用付属部品(具体的には収縮チューブ、ゴムストレスリリーフコーン等)、電線管、配線ダクト、およびバスダクトなどの電材製品などの他、農業用シート、水道用ホース、ガス管被覆材、建築内装材、家具材料、玩具材料およびフロア材などに好適である。

【0015】本発明の架橋性難燃性樹脂組成物には、表面処理された水酸化マグネシウムおよび表面処理された水酸化アルミニウムが含まれているので、この架橋性難燃性樹脂組成物を用いて製造された架橋成形物が燃焼すると、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムが酸化物と水蒸気に分解することによって温度を下げるのと同時に、発生する水蒸気によって燃焼している部分への酸素の供給を抑える。また燃焼した部分に酸化物が付着することによって新たな樹脂面へ炎が広がらないようにすることができる。またこれらの作用に加えて、シリコンパウダーが殻状の断熱層を形成するとともに、その殻の中に発生した水蒸気(水)を閉じこめて難燃性を高める作用を生ずるので、高い難燃性が得られる。例えば本発明の架橋性難燃性樹脂組成物を電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法またはUL規格に制定されている燃焼試験に合格

50 することができる。また本発明では、架橋性難燃性樹脂組成物を成形してなる成形物に架橋が施されるので、耐熱性や機械的強度が向上される。さらに、添加される金属水酸化物は表面処理が施されているので、樹脂中での分散性が良く、分散不良による難燃性の低下および機械的強度の劣化が防止され、良好な難燃性と機械的強度が得られる。

【0016】したがって本発明によれば、PVCと同等の自消性の難燃性を有する樹脂組成物が得られ、これを用いて製造した架橋成形物は火災時に燃え難く、発煙量も少ない。またハロゲンを含まないので、燃焼時にダイオキシンやハロゲンガス等の有毒ガスを発生しないので、焼却処分することができ、火災時にも有毒ガスを発生しない。しかも本発明の架橋成形物は耐熱性や機械的強度が良好であり、きわめて実用性が高い。またシリコンパウダーを添加することにより、樹脂の耐候性を向上させることができる。従来より樹脂の耐候性を向上させるためにカーボンブラックを添加することが広く知られているが、カーボンブラックを添加すると樹脂組成物が黒く着色されてしまうので、他の色調に着色することが難しくなる。これに対してシリコンパウダーを添加

すれば、耐候性を向上できるとともに、樹脂が濃色になることがないので着色性が良好な樹脂組成物が得られる。

【0017】

【実施例】以下、具体的な実施例を示して本発明の効果を明らかにする。本発明の実施例および比較例として、下記表1および表2に示す配合割合（単位：重量部）で各種成分を配合し、混練機で混練して架橋性難燃性樹脂組成物を得た。燃焼試験を行うために、2mm²の導体上に混練後の架橋性難燃性樹脂組成物を押出被覆して厚さ0.8mmの絶縁層を形成して絶縁電線を製造した。実施例1、2、4、5、7、8および比較例1～5においては、被覆後に電子線を照射して絶縁層を電子線架橋させた。電子線の照射量はいずれも5～20Mradとした。また実施例3、6、9、10、11、12においては被覆後に75℃の温水中に24時間浸漬して絶縁層をシラン架橋させた。なおシラン架橋を行う場合には1*

*ステップ押出法、または2ステップ押出法のいずれを用いてもよい。燃焼試験は得られた絶縁電線を用いて、電気取締法燃焼試験に制定される60°傾斜燃焼試験、およびUL規格VW-1に制定される垂直燃焼試験にそれぞれ準じて行った。その合否を表に示す。また同じ組成、同じ架橋条件で得られる架橋成形物についてJIS K7201の試験法に準拠する酸素指数(OI)、JIS K6760に記載されている方法に準拠する引張強度、および伸びを測定した。その結果を表に示す。樹脂組成物を電線の絶縁層に用いる場合、引張強度は0.4kgf/mm²以上であれば良好とされる。また伸びについては250%以上であれば良好である。なお比較例1～5では燃焼試験がいずれも不合格であり、引張強度および伸びの測定は行わなかった。

【0018】

【表1】

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EVA*1	100	100	100						50	50		
EVA*2				100	100	100					30	30
EEA*3							100	100				
EPR*4									50	50	70	70
表面処理水酸化マグネシア*5	45	140	140	40	120	120	80	140	140	180	100	150
シリコンバウダー*6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
表面処理水酸化アルミナ*7	5	30	30	5	10	10	20	40	20	40	20	50
酸化劣化防止剤*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMP*9	3	3		3	3		3	3				
銅害防止剤*10			0.15			0.15			0.15	0.15	0.15	0.15
VTMOS*11			2.0			2.0			2.0	2.0	2.0	2.0
D.C.P*12			0.1			0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
触媒*13			0.1			0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
燃焼試験 60°傾斜方法	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
試験 VW-1	不合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格
OI	29	35	36	30	37	37	29	34	29	35	29	36
引張強度(kgf/mm ²)	1.1	0.6	0.7	1.2	0.7	0.7	0.5	0.4	0.5	0.4	1.3	0.7
引張伸び(%)	550	380	400	500	370	380	600	450	650	430	500	400

【0019】

※ ※【表2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
EVA*1	100			50	
EVA*2		100			30
EEA*3			100		
EPR*4				50	70
表面処理水酸化 マグネシウム*5	140	120	140	180	150
シリコンパウダー*6					
表面処理水酸化 アルミニウム*7					
酸化劣化防止剤*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMP*9	3	3	3	3	3
銅害防止剤*10					
VTMOS*11					
D. C. P*12					
触媒*13					
燃焼試験 60°傾斜方法 VW-1	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
OI	26	26	24	24	24
引張強度(kgf/mm ²)	—	—	—	—	—
引張伸び(%)	—	—	—	—	—

【0020】尚、上記実施例および比較例において各樹脂および配合剤としてはそれぞれ次のものを用いた。

EVA*1：メルトフローレート（以下、MFRと記す）2.5、酢酸ビニル含有量28%のエチレン-酢酸ビニル共重合体

EVA*2：MFR=2.5、酢酸ビニル含有量45%のエチレン-酢酸ビニル共重合体

EEA*3：MFR=0.5、エチルアクリレート含有量14%のエチレン-エチルアクリレート共重合体

EPR*4：ムーニー粘度ML1+4（100℃）=40、エチレン量70mol%、プロピレン量30mol%のエチレン-プロピレンゴム

表面処理水酸化マグネシウム*5：ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウムシリコンパウダー*6：東レ・ダウコーニング・シリコン社製 DC4-7081

表面処理水酸化アルミニウム*7：表面にモリブデン酸 *

*アンモニウムのコーティングを施した水酸化アルミニウム

酸化劣化防止剤*8：チバガイギー社製、Irganox1010

TMP*9：トリメチロールプロパン・トリメタクリレート

銅害防止剤*10：アデカ・アーデス社製、MarkCD-1

VTMOS*11：ビニルメトキシシラン

D. C. P*12：ジクミルパーオキシサイド

触媒*13：ジブチル錫ラウリン酸

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、PVCと同等の難燃性を有し、かつハロゲンを含まないもので燃焼時に有害物質を発生せず焼却処分が可能であるとともに、機械的強度や耐熱性が良好な架橋成形物を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08L 83:02)

識別記号

F I

テマコード(参考)

(72)発明者 吉野 明

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社
フジクラ内

(72)発明者 長谷川 正毅

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社
フジクラ内

Fターム(参考) 4J002 BB02W BB03W BB06W BB07W
BB11W BB12W BB15W BB16W
BB19W BB21W CP03X DE076
DE146 EA017 EH077 EK039
EK049 ET009 EU197 EX006
EX018 EX038 EZ049 FB07X
FB076 FB23X FB236 GA00
GL00 GQ00 GQ01
5G303 AA06 AA10 AB12 AB20 BA12
CA01 CA09 CB01 CB17
5G305 AA02 AA14 AB15 AB24 AB25
AB35 BA15 BA24 CA01 CA26
CA54 CB26 CC03 CD05 CD06
CD07 CD13 DA01